

P.- 22.826

A. 71.184
Case 10.246 MB (ALS)

18 SEP. 1963



289327

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 25 de Junio de 1963, con el nº 289.327

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana,
establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América,
por:

" METODO PARA POLIMERIZAR UN MONOMERO SELECCIONADO DEL GRUPO
FORMADO POR 1,3-BUTADIENO E ISOPRENO "

La presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de 1,3-butadieno o isopreno, con objeto de obtener un polímero con alto porcentaje de adición trans-1,4:

5 En los últimos años se ha desarrollado una considerable actividad en el desarrollo de procedimientos para la producción de polímeros olefinicos. Los polímeros de mono-olefi-



mas, tales como etileno y propileno, preparados por estos procedimientos, han tenido amplia aceptación en muchas industrias. El descubrimiento más reciente en el campo de polimerización de dienos, de los llamados catalizadores estereoespecíficos, que hacen posible la formación de polímeros con cierta configuración, ha despertado un gran interés. El polímero formado mediante el uso de estos catalizadores, en particular los polímeros de butadieno e isopreno, tienen a menudo unas propiedades físicas sobresalientes que los hacen iguales o incluso superiores a los cauchos naturales. Como resultado, los cauchos sintéticos están suplementando, o incluso reemplazando, en muchas aplicaciones a los cauchos naturales. Por ejemplo, el trans-1,4-polibutadieno preparado con catalizador estereoespecífico ha resultado ser un excelente sustituto de la balata o gutapercha.

En términos generales, el procedimiento de la presente invención comprende la etapa de poner en contacto 1,3-butadieno o isopreno con un catalizador que comprende hidruro de litio y aluminio, un cloruro de titanio y yodo elemental. Los cloruros de titanio empleados en el sistema catalítico incluyen los di-, tri- y tetracloruros. Cuando se utilice este sistema catalítico para polimerizar 1,3-butadieno o isopreno, se obtiene, con conversión muy elevada, un polímero que contiene de 70 a 90 por ciento, y más, adición trans-1,4. Ha sido propuesta anteriormente la polimerización de 1,3-butadieno con un catalizador que comprende hidruro de litio y aluminio y tetracloruro de titanio. El polímero producto de este último procedimiento se forma principalmente por adición 1,2 del butadieno. Se ha observado también que las conversiones son, con frecuencia, bajas, excepto cuando se emplean altos niveles

289327



16

catalíticos. Fué completamente inesperado, por tanto, el hallazgo de que la adición de una pequeña cantidad de yodo a un catalizador que comprende hidruro de litio y aluminio y un cloruro de titanio encauzaba la polimerización de butadieno de adición 1,2 a adición trans-1,4 de las unidades monoméricas.

La cantidad de hidruro de litio y aluminio empleada en la composición del catalizador de la presente invención está normalmente comprendida en el intervalo de 0,5 a 3 moles por mol de cloruro de titanio. Sin embargo, debe entenderse que pueden emplearse cantidades fuera del intervalo mencionado. La relación molar de yodo a hidruro de litio y aluminio y cloruro de titanio está normalmente comprendida en el intervalo entre 0,1 : 1 y 1 : 1, aunque, si así se desea, pueden emplearse cantidades ligeramente superiores. La cantidad empleada de sistema catalizador total, incluyendo el hidruro de litio y aluminio, el cloruro de titanio y yodo elemental, puede variar en un intervalo bastante grande. Sin embargo, la cantidad está generalmente comprendida en el intervalo de 0,20 a 10,0, preferiblemente entre 0,25 y 4,0 por ciento en peso, basado en la cantidad de monómero introducida a la reacción.

El procedimiento de polimerización de la presente invención se lleva a cabo corrientemente en presencia de un diluyente. Son diluyentes adecuados para su empleo en el procedimiento los hidrocarburos que son esencialmente inertes e inocuos para la reacción de polimerización. Los diluyentes adecuados incluyen compuestos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno y mezclas de los mismos. Caen también dentro del ámbito de la presente invención el empleo



de parafinas de cadena lineal y ramificada que contienen hasta 10 átomos de carbono, inclusive, por molécula. Los ejemplos de parafinas que pueden ser utilizadas incluyen propano, butano normal, pentano normal, isopentano, hexano normal, isohexano, 2,2,4-trimetilpentano (isooctano), decano normal y similares. Para llevar a cabo el procedimiento de la presente invención pueden emplearse también mezclas de estos hidrocarburos parafínicos como diluyentes. Pueden emplearse también cicloparafinas, tales como ciclohexano y metilciclohexano. Aún más, pueden emplearse como diluyentes mezclas de cualquiera de los hidrocarburos anteriormente mencionados. Se prefiere generalmente llevar a cabo la polimerización utilizando de 1 a 10 volúmenes de diluyente por cada volumen de monómero. Sin embargo, pueden emplearse cantidades mayores o menores sin salirse de la intención y el ámbito de la presente invención.

El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo a temperaturas que varían en un intervalo relativamente amplio, por ejemplo desde 0 a 150° C. Sin embargo, se prefiere trabajar generalmente a una temperatura comprendida en el intervalo entre 10 y 80° C. La reacción de polimerización puede llevarse a cabo bajo la propia presión desarrollada, o a cualquier presión adecuada, suficiente para mantener la mezcla de reacción sustancialmente en fase líquida. De esta forma, la presión dependerá del diluyente concreto que se emplee y de la temperatura a que se realice la polimerización. Sin embargo, pueden emplearse mayores presiones, si se desea, obteniéndose dichas presiones por algún método adecuado, tal como la introducción a presión, en el reactor de un gas inerte respecto a la reacción de polimerización.

El procedimiento de la presente invención puede llevar-



18 SE

se a cabo como procedimiento discontinuo, cargando el monóme-
ro en un reactor que contiene catalizador y diluyente. Si bien
puede emplearse cualquier procedimiento adecuado de carga, se
prefiere generalmente añadir los componentes del catalizador
5 a un reactor que contiene diluyente, introduciendo a continua-
ción el monomero. El hidruro de litio y aluminio se carga al
reactor en forma de solución en éter. Los éteres adecuados pa-
ra preparar las soluciones incluyen los dialquil-éteres. Los
ejemplos de tales éteres incluyen dietil éter, dietil éter,
10 di-n-propil éter, diisopropil éter, di-n-butil éter, dimetil
éter, metil etil éter, metil isopropil éter, etil amil éter y
similares. El cloruro de titanio puede cargarse directamente
al reactor, sin ser disuelto en un disolvente. Sin embargo, oae
dentro del ámbito de la presente invención el cargar el cloru-
15 ro de titanio como solución en un hidrocarburo. El yodo elemen-
tal se introduce preferiblemente como solución en un hidrocar-
buro, preferiblemente un hidrocarburo aromático tal como ben-
ceno o tolueno. Oae también dentro del ámbito de la presente
invención preformar el catalizador haciendo reaccionar los
20 ingredientes del catalizador en un recipiente separado de pre-
paración del catalizador. El producto resultante de la reac-
ción puede cargarse a continuación al reactor que contiene mo-
nómero y diluyente, o estos últimos materiales pueden añadir-
se después del catalizador. El procedimiento puede también lle-
25 varse a cabo de forma continua, manteniendo en el reactor las
concentraciones arriba mencionadas de reaccionantes durante
un tiempo de residencia adecuado. El tiempo de residencia en
un procedimiento continuo variará, naturalmente, dentro de lí-
mites bastante amplios, dependiendo de tales variables como
30 temperatura, presión, relación de componentes del catalizador



y concentraciones de catalizador. En un procedimiento continuo, el tiempo de residencia estará generalmente comprendido en el intervalo entre un segundo y una hora, si las condiciones empleadas están dentro de los límites especificados. Cuando se emplea un procedimiento discontinuo, el tiempo para la reacción puede ser tan largo como 24 horas o más.

Se conocen diversos materiales que dañan la composición catalítica de la presente invención. Estos materiales incluyen dióxido de carbono, oxígeno y agua. Por tanto, es de desear generalmente que el monomero esté libre de estos materiales, así como de otros materiales que pudieran tender a desactivar el catalizador. Puede emplearse cualquiera de los sistemas conocidos para eliminar tales contaminantes. Aún más, cuando se emplea un diluyente en el procedimiento, se prefiere que este material esté substancialmente libre de impurezas tales como agua, oxígeno y similares. En relación con esto, es de desear la eliminación de aire y humedad del recipiente de reacción en que se va a realizar la polimerización. Si bien se prefiere llevar a cabo la polimerización bajo condiciones anhidras o sustancialmente anhídras, debe entenderse que se pueden tolerar algunas cantidades pequeñas de estos materiales desactivadores del catalizador en la mezcla de reacción. Sin embargo, debe también entenderse que la cantidad que puede ser tolerada de tal material es insuficiente para originar la desactivación total del catalizador.

Al terminar la reacción de polimerización, si se emplea un procedimiento discontinuo, toda la mezcla de reacción se trata para desactivar el catalizador y recuperar el producto elastomero. Para llevar a cabo este tratamiento de la mezcla de reacción puede emplearse cualquier método adecuado. En un



método, el polímero se recupera mediante arrastre con vapor del diluyente del polímero. En otro método adecuado se añade a la mezcla un material desactivador del catalizador, tal como alcohol, con objeto de desactivar el catalizador y producir la precipitación del polímero. A continuación, el polímero se separa del alcohol y diluyente por cualquier método adecuado, tal como decantación o filtración. Generalmente se prefiere añadir solamente una cantidad de material desactivador del catalizador que sea suficiente para desactivar el catalizador sin producir la precipitación del polímero disuelto. Asimismo, ha resultado ser beneficiosa la adición de un antioxidante, tal como fenil-beta-naftilamina, a la solución de polímero, antes de la recuperación del polímero. Después de la adición del material desactivador del catalizador y del antioxidante, puede separarse el polímero presente en la solución mediante la adición de un exceso de un material tal como alcohol etílico o alcohol isopropílico. Cuando el procedimiento se lleva a cabo en forma continua el efluente total del reactor puede bombearse desde el reactor a una zona de desactivación del catalizador, en la que el efluente del reactor se pone en contacto con un material desactivador del catalizador, tal como un alcohol. Cuando, se emplea un alcohol como material desactivador del catalizador, actúa también como precipitante del polímero. En el caso de que se empleasen materiales desactivadores del catalizador que no realicen este doble papel, puede añadirse a continuación un material adecuado, tal como un alcohol, para precipitar el polímero. Naturalmente, ha de tenerse en cuenta que cae dentro del ámbito de la presente invención el empleo de otros sistemas adecuados para la recuperación del polímero de la solución. Des-



pués de ser separado del agua o alcohol y diluyente, por filtración u otro sistema adecuado, el polímero se seca.

Los polímeros producidos de acuerdo con la presente invención son polímeros elastómeros. Los polímeros pueden ser elaborados por los diversos métodos que han sido empleados hasta ahora para elaborar cauchos naturales y sintéticos. Asimismo, al elaborar el producto de la presente invención pueden emplearse aceleradores de vulcanización, agentes de vulcanización, agentes reforzantes, y cargas, tal como se han venido empleando en el caucho natural.

Puede obtenerse un conocimiento más extenso de la presente invención por referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos.

Se examinaron por análisis infrarrojo ejemplos de algunos de los productos poliméricos producidos en las experiencias descritas en los ejemplos. Este trabajo se llevó a cabo para determinar el tanto por ciento de polímero formado por adición trans-1,4, adición 1,2, y adición cis-1,4 del butadieno. Para realizar estas determinaciones se empleó el procedimiento descrito a continuación.

Las muestras de polímero se disolvieron en disulfuro de carbono, a partir de una solución que contenía 25 granos de polímero por litro de solución. A continuación se determinó el espectro infrarrojo de cada una de las soluciones (transmisión porcentual) en un espectrómetro de infrarrojos comercial.

Se calculó el tanto por ciento de insaturación total presente como trans-1,4 según la siguiente ecuación y unidades acordadas:

$$\epsilon = \frac{E}{tc}, \text{ donde } \epsilon = \text{coeficiente de extinción (litros-}$$



mol⁻¹-centímetros⁻¹); E = extinción (log I₀/I); t = longitud del trayecto (centímetros); y c = concentración (moles de doble enlace/litro). La extinción se determinó en la banda de 10,35 micras, y el coeficiente de extinción fue de 146 (litro-mol⁻¹-centímetro⁻¹).

El tanto por ciento de insaturación total en 1,2 (o vinílica) se calculó mediante la ecuación anterior, empleando la banda de 11,0 micras y un coeficiente de extinción de 209 (litro-mol⁻¹-centímetro⁻¹).

El tanto por ciento de insaturación total presente como cis-1,4 se obtuvo sustrayendo la insaturación trans-1,4 y 1,2(vinílica) determinadas según los procedimientos anteriores, de la insaturación teórica, supuesta un doble enlace por cada unidad polimérica de 4 átomos de carbono.

Ejemplo I

Se llevó a cabo una experiencia en la que se polimerizó 1,3-butadieno según el procedimiento de la presente invención. En esta experiencia se empleó la siguiente receta de polimerización:

289327



| | <u>Partes</u> |
|---|-------------------------|
| Butadieno | 100 |
| Ciclohexano | 780 |
| Tetracloruro de titanio (TCT) | 0,313 (1,65 milimoles) |
| 5 Hidruro de litio y aluminio (LiAlH ₄) | 0,0226 (1,65 milimoles) |
| Yodo (como I ₂) | 0,254 (1,00 milimoles) |
| LiAlH ₄ /TCT | 1:1 |
| I ₂ /LiAlH ₄ -TCT | 0,5:1 |
| Edad del catalizador a 300 C, min. | 3 |
| 10 Temperatura, °C | 50 |
| Tiempo, hrs. | 21 |

El ciclohexano se cargó a un reactor que se purgó a continuación con nitrógeno seco. Después, se añadió hidruro de litio y aluminio como solución en dietil éter (0,254 molar). El yodo se añadió a continuación como solución en tolueno (0,077 molar), seguido por el tetracloruro de titanio. A continuación se cargó el butadieno al reactor, y la temperatura se elevó a 50° C y se mantuvo a ese nivel durante 21 horas. Al final de este periodo se coaguló el polímero por adición de isopropanol. El polímero coagulado se aisló, lavó y secó. La conversión fue del 86 %, y la viscosidad inherente del polímero fue de 1,76. El polímero contenía 80,6 % de adición trans-1,4, 2,1 % de adición 1,2, y 17,3 % de adición cis-1,4.

Este ejemplo muestra que la polimerización de butadieno en presencia de un sistema catalítico hidruro de litio y aluminio-tetracloruro de titanio, al que se añadió una pequeña cantidad de yodo elemental, condujo a la obtención de un polímero que contenía un elevado tanto por ciento de adición trans-1,4, y solo un pequeño tanto por ciento de adición 1,2.



Ejemplo II

Se llevaron a cabo varias experiencias en las que se polimerizó 1,3-butadieno con un catalizador que consistía en hidruro de litio y aluminio y tricloruro de titanio. En algunas de las experiencias se añadió yodo a los materiales antes mencionados, antes de haber sido cargado el monomero. La receta empleada en las experiencias fué la siguiente:

| | <u>Partes</u> |
|------------------------------------|-------------------------|
| Butadieno | 100 |
| 10 Ciclohexano | 780 |
| Hidruro de litio y aluminio | 0,0525 (1,65 milimoles) |
| Tricloruro de titanio | variable |
| Yodo | variable |
| Edad del catalizador a 30° C, min. | 3 |
| 15 Temperatura, °C | 50 |
| Tiempo, hrs. | variable |

En cada una de estas experiencias, el ciclohexano se cargó al reactor, que a continuación se purgó con nitrógeno. Se cargó a continuación el tricloruro de titanio, seguido por el yodo, caso de emplearse, como solución 0,077 molar en tolueno, y por el hidruro de litio y aluminio, como solución 0,254 molar en dietil éter. A continuación se cargó el butadieno, y la temperatura se elevó y se mantuvo a 50° C hasta el fin del periodo de reacción. La recuperación del polímero se realizó como se ha descrito en el Ejemplo I. Los datos correspondientes a estas experiencias se exponen a continuación en la Tabla I.

Este ejemplo muestra que para los mismos niveles y relaciones aproximadas de hidruro de litio y aluminio y tricloruro de titanio, la inclusión de yodo en el sistema cata-

280327



lítico aumenta la actividad del catalizador. También muestra que cuando se incluye yodo, se consigue gran insaturación en posición trans con muy poca insaturación vinílica.

2* 327

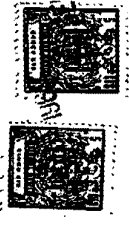


TABLA I

| Experiencia No | D ₁₃₇₁ | | D ₁₄₁₄ | | Relación molar I ₂ /I ₁ AH ₄ -Cl ₃ TI | Tiempo horas | C _{conv.} % | tiempo % | viscosidad % | viscosidad inherente |
|----------------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|--|-----------------|-------------------------|-------------|-----------------|-------------------------|
| | Partes moles | milimoles | Partes moles | milimoles | | | | | | |
| 1 | 0,080 | 0,558 | 0,0826 | 1,65 | 2,96/l | 168 | 0 | - | - | - |
| 2 | 0,1020 | 0,602 | 0,0826 | 1,65 | 2,49/l | 168 | 0 | - | - | - |
| 3 | 0,1560 | 1,012 | 0,0826 | 1,65 | 1,65/l | 168 | 0 | - | - | - |
| 4 | 0,2490 | 1,516 | 0,0826 | 1,65 | 1,025/l | 168 | 0 | - | - | - |
| 5 | 0,1120 | 0,727 | 0,0826 | 1,65 | 2,27/l | 28,5 | 93 | - | - | 6,82 |
| 7 | 0,1470 | 0,934 | 0,0826 | 1,65 | 1,75/l | 28,5 | 90 | - | - | 6,37 |
| 8 | 0,2850 | 1,640 | 0,0826 | 1,65 | 1,005/l | 28,5 | 93 | 31,6 | 2,1 | 16,3 |



Ejemplo III

Se llevaron a cabo dos experiencias en las que se polimerizó 1,3-butadieno en presencia de hidruro de litio y aluminio y tricloruro de titanio, añadiéndose yodo elemental en una experiencia y suprimiéndose en la otra. La receta empleada se muestra a continuación:

| | <u>Partes</u> |
|------------------------------------|---------------|
| Butadieno | 100 |
| Ciclohexano | 780 |
| 10 Hidruro de litio y aluminio | Variable |
| Tricloruro de titanio | Variable |
| Yodo | Variable |
| Edad del catalizador a 30° C, min. | 2 |
| 15 Temperatura, °C | 50 |
| Tiempo, horas | 18,5 |

El ciclohexano se cargó al reactor, que a continuación se purgó con nitrógeno. Se cargó a continuación el tricloruro de titanio, seguido por el yodo, caso de emplearse, como solución 0,077 molar, en tolueno y por el hidruro de litio y aluminio como solución 0,264 molar, dietil éter. A continuación se cargó el butadieno, y la temperatura se elevó a 30° C, manteniéndose a dicho nivel durante 18,5 horas. La coagulación y recuperación del polímero se realizaron tal como se ha descrito previamente. Los datos correspondientes a estas experiencias se exponen a continuación en la Tabla II.

239327



Tabla II

| Experiencia | L1A12 | | L1A12 ₄ | | Yodo | Relación molar L1A12 ₄ /L1A12 | Tiempo acoso | Conc. % | Trasa % | vial % | cia % |
|-------------|------------------------|------------------------|---|------------------------|-------|---|-----------------|------------|------------|-----------|----------|
| | Milli- Partes moles | Milli- Partes moles | Relación molar L1A12 ₄ /L1A12 | Milli- Partes moles | | | | | | | |
| 1 | 0,482 | 3,14 | 0,119 | 3,14 | 0 | 0 | 18,5 | 3 | * | * | * |
| 2 | 0,417 | 2,70 | 0,112 | 3,00 | 0,208 | 2,00 | 18,5 | 65 | 52,3 | 2,6 | 9,1 |

28.1327



* Esta muestra tenía el aspecto de los polímeros normales con un 60 a 70 % de vinilo; tal como se obtienen corrientemente con el catalizador hidruro de litio y aluminio-tetracloruro de titanio. El polímero era difícil de disolver.

5

Este ejemplo muestra que la incorporación de yodo al sistema hidruro de litio y aluminio-tricloruro de titanio mejoró el rendimiento y originó un polímero con alto contenido en posición trans. En ausencia de yodo, el producto tenía el aspecto de un polímero vinílico.

10

Ejemplo IV

Se llevaron a cabo una serie de experiencias en las que se polimerizó isopreno según el procedimiento de la presente invención. En las experiencias se empleó la siguiente receta:

15

| | <u>Partes</u> |
|--------------------------------------|---------------|
| Isopreno | 100 |
| Ciclohexano | 779 |
| 20 Hidruro de litio y aluminio (HLA) | variable |
| Tetracloruro de titanio (TO2) | variable |
| Yodo | variable |
| Temperatura, °C | 50 |
| Tiempo, horas | 23 |

25

En cada experiencia, el método seguido consistió en cargar en primer lugar el ciclohexano al reactor. A continuación se añadió el hidruro de litio y aluminio con solución en dietil éter (1,17 molar). El reactor se purgó a continuación con nitrógeno seco durante un minuto, a la velocidad de 3 litros por minuto. Se añadió a continuación el tetracloruro de

30

25327



titanio como solución en ciclohexano (0,516 molar), seguido por una solución de yodo en ciclohexano (0,0004 molar). A continuación se cargó el isopreno al reactor, y la temperatura se elevó a 50° C y se mantuvo a ese nivel durante 23 horas. Al final de este periodo, el polímero se coaguló por adición de isopropanol. El polímero coagulado se aisló, lavó y secó en una estufa de vacío. El polímero fundido que se recuperó de la estufa de secado se situó en una bandeja abierta a temperatura ambiente, y se anotó el tiempo aproximado para el comienzo de la cristalización del polímero. Los datos correspondientes a estas experiencias se muestran a continuación en la Tabla III.

TABLA III

| Experiencia No | HLA mm ¹ | TGT mm | I ₂ mm | Conversión | Tiempo aproximado para comienzo de cristalización en bandejas, min. | Visc. inn. | Gel % |
|----------------|---------------------|--------|-------------------|------------|---|------------|-------|
| 1 | 2,00 | 1,0 | 1,37 | 57 | 40 | 2,47 | 0 |
| 2 | 2,25 | 1,13 | 1,55 | 66 | 40 | 2,04 | 0 |
| 3 | 2,00 | 1,25 | 1,72 | 59 | 40 | 1,79 | 0 |

¹ Milimoles por 100 partes de monómero.

Puede observarse en la tabla anterior que los poliisoprenos comenzaron a cristalizar en las bandejas en aproximadamente 40 minutos. El hecho de que los polímeros cristalicen a temperatura ambiente en tan corto periodo de tiempo indica que los polímeros tenían un alto contenido en posición trans. Basándose en los valores del "tiempo para el comienzo de la cristalización", se estimó que los polímeros contenían 90% y más, de adición trans-1,4.

Los polímeros elastomeros producidos de acuerdo con la

203327



presente invención son útiles en aplicaciones en las que se emplean cauchos naturales y sintéticos. Pueden emplearse en la manufactura de cubiertas neumáticas de automóvil y otros artículos de caucho, tales como juntas, tubería, recubrimientos para cables eléctricos, tacones de goma, elementos de cubierta de caucho para tejados, y pelotas de golf.

N O T A

10

Los puntos de invención propia no nueva, pero no presentada, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

15

1ª.- Un método para polimerizar un monómero seleccionado del grupo formado por 1,3-butadieno e isopreno que comprende polimerizar dicho monómero en presencia de un catalizador que se forma mezclando (a) una solución en éter de hidruro de aluminio y litio; (b) un cloruro de titanio y (c) yodo.

20

2ª.- Un método de acuerdo con el punto 1 en el que el cloruro de titanio es tetracloruro de titanio.

3ª.- Un método de acuerdo con el punto 1 en el que el cloruro de titanio es tricloruro de titanio.

25

4ª.- Un método de acuerdo con uno de los puntos precedentes en que el éter es un éter dialcoñílico.

5ª.- Un método de acuerdo con uno de los puntos precedentes en que la polimerización se efectúa en presencia de un diluyente inerte en las condiciones de la reacción.

30

6ª.- Un método de acuerdo con el punto 5 en que la po-

289327



limerización se efectúa en presencia de un diluyente hidrocarbónico a una temperatura en la gama de 0 a 150°C y a una presión suficiente para mantener dicho diluyente en la fase líquida.

5
78.- Un método de acuerdo con uno de los puntos precedentes en que la relación molar de dicho hidruro de aluminio y litio al cloruro de titanio está en la gama de 0,2 a 5,0 y la relación molar del yodo a dicho hidruro de aluminio y litio y al cloruro de titanio está en la gama de 0,1 : 1 a 1 : 1.

10
89.- Un método de acuerdo con uno de los puntos precedentes en que el peso del catalizador está entre 0,20 y 10,0% en peso, basado sobre el peso del monómero.

90.- Método para polimerizar un monómero seleccionado del grupo formado por 1,3-butadieno e isopreno.

15
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 SEP. 1966

P. A.

Alfonso de Elizaburu
Por Poder.

289327